

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1982-12997E

DERWENT-WEEK: 198207

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Negative and positive image formation using light and heat - using material contg. photo-oxidn. agent, colour former, acid cobalt (III) ammine complex, photo reducer, hydrogen donor etc.

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 1980JP-0077689 (June 11, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 57005044 A	January 11, 1982	N/A	017	N/A

INT-CL (IPC): G03C001/72, G03C005/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57005044A

BASIC-ABSTRACT:

Negative or positive image is selectively formed by using light-and heat-sensitive type recording material which contains as main components photo-oxidising agent, colour forming agent capable of forming colour by oxidn., acid capable of accelerating colour formation, cobalt (III) ammine complex, photoreducer, hydrogen donor and chelating agent. By subjecting the material to, in sequence, imagewise exposure to visible light, heating and overall exposure to ultraviolet rays, or by subjecting the material to imagewise exposure to visible light and subsequently, to overall exposure to visible light and at the same time, to heating. Both positive image and negative image are obtd. with high sensitivity. In addn., time for producing negative image is shortened.

Coloured image is formed by irradiation with ultraviolet rays and the image is fixed by combination of irradiation with visible light and heating. Components participating in fixation are cobalt (III) ammine complex. photoreducer, hydrogen donor and chelating agent, and components participating in colour formation are photo-oxidising agent and colour forming agent. The recording material may further contain binder, plasticiser, decomposition accelerator, colouration accelerator etc.

DERWENT-CLASS: G06 P83

CPI-CODES: G06-C08; G06-F04; G06-G;

JP 57005044 A

TITLE: FORMATION OF IMAGE

PUBN-DATE: January 11, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UMEHARA, MASA AKI

UJIE, KOJI

KUNIKANE, MAKOTO

TANIGUCHI, KIYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

RICOH CO LTD

N/A

APPL-NO: JP55077689

APPL-DATE: June 11, 1980

INT-CL (IPC): G03C005/00, G03C001/72

US-CL-CURRENT: 430/350

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase the photofixing speed of a recording material contg. a photooxidation color developing system and a photoreduction fixing system by using a Co(III) ammine complex, a photoreducing agent, a hydrogen donor and a chelating agent as the components of the fixing system.

CONSTITUTION: An image forming material is manufactured consisting of a photooxidation color developing system composed of a material which forms an oxidizing agent when irradiated with light, a leuco component as a coupler which develops color in the presence of the oxidizing agent and an acid acting as a color developing aid and a photoreduction fixing system composed of a Co(III) ammine complex, a photoreducing agent, a hydrogen donor and a chelating agent. The color developing system is activated with visible light, and by heating and by the action of ultraviolet light the fixing system is activated. Thus, an image is formed in a dry process. By conducting imagewise exposure as one of the activations, a negative-positive or positive-positive image is obt'd.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-5044

⑬ Int. Cl.³
G 03 C 5/00
// G 03 C 1/72

識別記号

庁内整理番号
6791-2H
6791-2H

⑭ 公開 昭和57年(1982)1月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 17 頁)

⑮ 画像形成方法

⑯ 特 願 昭55-77689

⑰ 出 願 昭55(1980)6月11日

⑱ 発 明 者 梅原正彬
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 氏家孝二
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑳ 発 明 者 国兼真

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

㉑ 発 明 者 谷口淑

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

㉒ 出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号

㉓ 代 理 人 弁理士 月村茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

画像形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 光酸化剤、酸化により発色する発色剤、発色を助長する酸、コバルト(Ⅱ)アンミン錯体、光還元剤、水素供与体、およびキレート剤を主成分とする感光感熱型記録材料に、可視光を画像露光し、ついで加熱をした後に紫外光を全面照射することにより、あるいは加熱をしながら紫外光を全面照射することにより、ポジ像あるいはネガ像を選択的に形成することを特徴とする画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、画像形成方法に関し、詳しくは、定着系成分と発色系成分とを含有する感光感熱型記録材料を用い、これに可視光を照射し、ついで加熱と同時に紫外光を照射するか、加熱の後に紫外光を照射するかにより、選択的にネガ画像またはポジ画像を得る画像形成方法に関する。

る。

現在、一般に使用され、あるいは提案されている画像形成用記録材料あるいはそれを用いた画像形成方法はかなりの数に達している。その代表的なものとして、たとえばアルカリ媒体を現像剤とするジアゾ複写材料、銀塩を用いた写真フィルムなどがある。しかし、これらの画像形成部材を用いる画像形成方法においては、現像液や定着液を使用しなければならないという欠点があつた。

そこでこのような欠点を解消するものとして、特公昭43-19161号公報、同45-40150号公報、同47-17855号公報、特開昭47-12879号公報などに見られるように、熱に光だけで画像が形成される乾式光化学的感光性組成物およびこれを用いた記録部材が注目されている。例えば、特公昭43-19161号公報に紹介されている感光性組成物は、(a)ヘキサアリアルピイミダゾール、テトラアリアルヒドラジンなどの光酸化剤、(b)色素ロイコ体、ヒド

ラゾンなどの発色剤および(c)キノン、ケトンなどの酸化剤成分とアルコール、エステルなどの還元剤成分との2成分系あるいは1,4-ビス(2-メトキシエチル)アントラキソンのような1成分系のレッドクスカップルからなるものである。この感光性組成物は紫外光のような特定波長の光により発色し、また可視光のような別の波長の光により元の発色が不変的に不活性化、すなわち定着される。このとき、発色反応は光酸化剤および発色剤により、また定着反応はレッドクスカップルにより行なわれる。したがってこの種の感光性組成物を用いる画像形成方法によれば、可視光と紫外光の照射順序を選択することによりポジ像あるいはネガ像を選択的に得ることができるが、発色感度に比べて定着感度が著しく低いという欠点がある。

また特開昭50-139722号公報、同50-139723号公報、同50-139724号公報などには支持体上にコバルト(II)錯体、およびキノン、ジアゾニウムなどの光還元剤を主成分と

する感光感熱層を設けた記録部材に可視光像を露光後、加熱することにより画像を得る方法が紹介されている。この種の記録部材の場合には、露光により還元剤が発生し、これが熱時、コバルト(II)錯体を還元発色させることにより、画像が形成される。さらに特開昭50-139724号では、ニトロソアロール、ジチオオキシアミドなどのキレート剤を加えることにより、コバルト(II)錯体の還元を促進すると共に発色感度を高めている。このような画像形成方法によれば、コバルト(II)錯体と光還元剤との酸化還元反応により、ジアゾ複写材料よりも高感度で画像が得られるという利点があるが、(i)組成物の発色は、生成したコバルト(II)キレート錯体化合物によるものであるためネガ画像しか得られない、(ii)得られる画像の熱カブリ(加熱工程時、露光部周辺も発色すること)がひどいなどの欠点がある。

本発明は、以上の欠点を解消するためになされたものであり、高感度でポジ画像とネガ画像

を選択的に得ることのできる画像形成方法を提供することを目的とする。また、短時間の処理でネガ画像の得られる、すなわち1枚のコピーを得るのに要する時間の短い画像形成方法を提供することを目的とする。

本発明者等は、画像形成方法について鋭意検討したところ、定着系成分としてコバルト(II)アンミン錯体、光還元剤、水素供与体、キレート剤を有し、発色系成分として光酸化剤、酸化により発色する発色剤、発色を助長する酸を有する感光感熱型記録材料を用いて、これに可視光を画像露光し、ついで加熱と共にまたは加熱に続いて紫外光を全面照射することによりネガ画像またはポジ画像を得られることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の感光感熱性組成物は、光酸化剤、酸化により発色する発色剤、発色を助長する酸、コバルト(II)アンミン錯体、光還元剤、水素供与体、およびキレート剤を主成分とする感光感熱型記録材料に、可視光を画像露光

し、ついで加熱をした後に紫外光を全面照射することにより、あるいは加熱をしながら紫外光を全面照射することにより、ポジ像あるいはネガ像を選択的に形成することを特徴とする。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

まず、本発明に用いられる感光感熱型記録材料について説明する。この記録材料は、可視光照射と加熱とにより発生する塩基性物質により定着され、また紫外線照射により発色し画像を形成するものであり、定着系に関与する成分であるコバルト(II)アンミン錯体、光還元剤、水素供与体およびキレート剤と、発色系に関与する成分である光酸化剤、酸化により発色する発色剤を主成分とし、さらにバインダー、可塑剤、分解促進剤、発色促進剤などを含有することができる。

各成分の割合は、発色剤1モルに対して酸は1~10モル、光酸化剤は0.1~10モル、コバルト(II)アンミン錯体は0.1~10モル、光還元剤は0.1~10モル、キレート剤は0.1~

10モルが適当である。水素供与体は光還元剤に対して大過剰に添加することができる。バインダーは層全体の30~90重量パーセントが適当である。

以下、各成分について説明する。

コバルト(Ⅱ)アンミン錯体は熱時還元によりアンモニアなどの塩基性物質を発生し、これにより定着反応を行なうものであり、その代表例として下記化合物が挙げられる。

- 1) ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)パークロレート
- 2) ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)アセテート
- 3) ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)チオシアネート
- 4) ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)トリフルオロアセテート
- 5) ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)ベンジレート
- 6) クロロペンタアンミンコバルト(Ⅱ)ブロマイド
- 7) クロロペンタアンミンコバルト(Ⅱ)パークロレート

- 18) ペンタアンミンカーボネートコバルト(Ⅱ)ナイトレート
- 19) ペンタアンミンカーボネートコバルト(Ⅱ)パークロレート

次に光還元剤について説明する。ここにいう「光還元剤」とは、還元剤(このものはコバルト(Ⅱ)錯体とともにレドックスカップルを形成する)を生ずるために、分子の光分解又は光誘発転位を行ない得る物質を意味している。この還元剤は瞬間的に又は加熱によりコバルト(Ⅱ)錯体を還元する。このような光還元剤にはキノンが好ましい。

キノンのうちの好ましいものとしてp-又はp-ベンゾキノン、o-又はp-ナフトキノン、フエナントレンキノンおよびアントラキノンがあげられる。これらキノンは、その対応する還元剤の転換を妨げない任意の置換基または数種の置換基で置換されていてもよく、または置換基がなくてもよい。各種の置換基が知られており、これらの置換基には第1、第2又は第3ア

- 8) プロモペンタアンミンコバルト(Ⅱ)ブロマイド
- 9) プロモペンタアンミンコバルト(Ⅱ)パークロレート
- 10) アクオペンタアンミンコバルト(Ⅱ)ナイトレート
- 11) アクオペンタアンミンコバルト(Ⅱ)パークロレート
- 12) ビス(エチレンジアミン)ジアンミンコバルト(Ⅱ)パークロレート
- 13) ビス(メチルアミン)テトラアンミンコバルト(Ⅱ)ヘキサフルオロホスファート
- 14) トリニトロトリスアンミンコバルト(Ⅱ)
- 15) N,N'-エチレンビス(サリチリデンイミン)ビスアンミンコバルト(Ⅱ)ブロマイド
- 16) N,N'-エチレンビス(サリチリデンイミン)ビスアンミンコバルト(Ⅱ)パークロレート
- 17) ルーソーパーオキシデカアンミンコバルト(Ⅱ)パークロレート

ルキル、アルケニルおよびアルキニル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルアリールオキシ、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルコキシ、アルコキシアルキル、アリールオキシアルキル、アロイルオキシアルキル、アリールオキシアルコキシ、アルキルカルボニル、カルボニル、第1又は第2アミノ、アミノアルキル、アミドアルキル、アニリノ、ピペリジノ、ピロリジノ、モルホリノ、ニトロ、ハライドおよびその他の同類置換基があるが、これらに限定されるものではない。このようなアリール置換基は好ましくはフェニル置換基であり、このようなアルキル、アルケニルおよびアルキニルの置換基は、単独の置換基で存在していてもまたはその他の原子、代表的には20(好ましくは6)又はそれ以下の炭素原子と組み合わせて存在していてもよい。

活性水素原子の別の供給源と組み合わせて用いられる特定の代表的キノン類としては、2,5-ジメチル-1,4-ベンゾキノン、2,6-

ジメチル-1, 4-ベンゾキノ、ジユロキノ、2-(1'-ホルミル-1-メチルエチル)-5-メチル-1, 4-ベンゾキノ、2-メチル-1, 4-ベンゾキノ、2-フェニル-1, 4-ベンゾキノ、2, 5-ジメチル-6-(1'-ホルミルエチル)-1, 4-ベンゾキノ、2-(2-シクロヘキサノイル)-3, 6-ジメチル-1, 4-ベンゾキノ、1, 4-ナフトキノ、2-メチル-1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチル-1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノ、2-チオメチル-1, 4-ナフトキノ、2-(1'-ホルミル-2-プロピル)-1, 4-ナフトキノ、2-(2-ベンゾイルエチル)-1, 4-ナフトキノ、9, 10-フェナントレンキノ、2-1-ブチル-9, 10-アントラキノ、2-メチル-1, 4-アントラキノ、2-メチル-9, 10-アントラキノなどがあげられる。

好ましい類に属する光還元剤は内部に水素供

給源を有するキノン類、すなわち活性水素原子を有するキノン類である。このようなキノンは、活性水素原子を内部に有していないキノンに較べて、露光により還元されやすい。活性水素のないキノンを外部からの水素原子の供給源と組み合わせて用いたときでも、また内部に水素供給源を有するキノンを外部からの水素源化合物を与えずに同時に用いたときでも、内部水素源キノンはきわめて容易な光還元性を示し続ける。内部水素源キノンを外部水素源化合物と共に用いたときは、一般に光還元がさらに容易になる。しかし、外部水素源化合物を用いないときは、内部水素源キノンの効果は小さい。

光還元性のきわめて容易なキノンを用いると、同じような露光に対しては写真要素の画像濃度が改良され、さらに露光時間が短くとも同じような画像濃度を生じる。従つて、内部水素源キノンをを用いると写真スピードを大きくしたり及び/又は画像濃度を大きくすることができる。

特に好ましい内部水素源キノンは、環の5位

と8位に少なくとも1個の水素原子を有する5, 8-ジヒドロ-1, 4-ナフトキノンである。その他の好ましい内部水素源キノンは、水素原子が炭素原子に結合しており、オキシ置換基の炭素原子又はアミン置換基の窒素原子が炭素原子に結合しており、更に炭素と水素の結合が少なくとも1個のキノンカルボニル二重結合の位置から3又は4結合離れているものである。「アミン置換基」の用語にはアミドとイミンとの両置換基が包含される。2置換アミノ基が好ましく、また1, 4-ベンゾキノおよびナフトキノンであつて、1個又は数個の1'-又は2'-ヒドロキシアルキル、アルコキシ(但しアルコキシアルコキシ、特に1'-又は2'-アルコキシアルコキシ、ヒドロキシアルコキシなど)、1'-又は2'-アルコキシアルキル、アリールアルコキシ、1'-又は2'-アシロキアルキル、1'-又は2'-アリールオキシアルキル、アリールオキシアルコキシ、1'-又は2'-アミノアルキル(好ましくは1'-又は2'-アミノアルキル、

但しこのアミノ基はアルキル基の他に2個の置換基を有する)、1'-又は2'-アロイルオキシアルキル、アルキルアリールアミノ、ジアルキルアミノ、N, N-ビス(1-シアノアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-シアノアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-シアノアルキル)アミノ、N, N-ビス(1-カルボキシアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-カルボアルコキシアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-カルボアルコキシアルキル)アミノ、N, N-ビス(1-ニトロアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-ニトロアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-ニトロアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-アシルアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-アシルアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-アシルアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-アシルアルキル)アミノ、ピロリノ、ピロリジノ、ピペリジノ、および/またはモルホリノ基を2位及び/又は3位に有

するものが特に好ましい。その他の置換基を有していても勿論よい。2位および/または3位に前述の好ましいキノン置換基を1個又は数個有する非置換5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンは5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンをまた好ましい内部水素源キノンである。

内部水素源キノンに更に縮合環が存在していても勿論よい。例えば、1,4-ジヒドロアントラキノンは内部水素源キノンとして有用な5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンを含有している。内部水素源キノンのアリアル置換基及び置換基部分は好ましくはフェニルかフェニレンであり、一方、脂肪族炭化水素置換基および置換基部分に好ましくは20個又はそれ以下の炭素原子を有し、最も好ましくは6個又はそれ以下の炭素原子を有する。代表的な好ましい内部水素源キノンは下記のとおりである。

1) 5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンは

2) 5,8-ジヒドロ-2,5,8-トリメチル-1,4-ナフトキノンは

14) 2,5-ジ-n-プロポキシ-1,4-ベンゾキノンは

15) 2,5-ジ-イソプロポキシ-1,4-ベンゾキノンは

16) 2,5-ジ-n-ブトキシ-1,4-ベンゾキノンは

17) 2,5-ジ-sec-ブトキシ-1,4-ベンゾキノンは

18) 1,1'-ビス(5-メチル-1,4-ベンゾキノン-2-イル)ジエチルエーテル

19) 2-メチル-5-モルホリノメチル-1,4-ベンゾキノンは

20) 2,3,5-トリメチル-6-モルホリノメチル-1,4-ベンゾキノンは

21) 2,5-ビス(モルホリノメチル)-1,4-ベンゾキノンは

22) 2-ヒドロキシメチル-3,5,6-トリメチル-1,4-ベンゾキノンは

23) 2-(1-ヒドロキシエチル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノンは

3) 2,5-ビス(ジメチルアミノ)-1,4-ベンゾキノンは

4) 2,5-ジメチル-3,6-ビス(ジメチルアミノ)-1,4-ベンゾキノンは

5) 2,5-ジメチル-3,6-ビスピロリジノ-1,4-ベンゾキノンは

6) 2-エトキシ-5-メチル-1,4-ベンゾキノンは

7) 2,6-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノンは

8) 2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノンは

9) 2,6-ジエトキシ-1,4-ベンゾキノンは

10) 2,5-ジエトキシ-1,4-ベンゾキノンは

11) 2,5-ビス(2-メトキシエトキシ)-1,4-ベンゾキノンは

12) 2,5-ビス(β -フェノキシエトキシ)-1,4-ベンゾキノンは

13) 2,5-ジフェネトキシ-1,4-ベンゾキノンは

24) 2-(1-ヒドロキシ-n-プロピル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノンは

25) 2-(1-ヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノンは

26) 2-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノンは

27) 2-(1-アセトキシエチル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノンは

28) 2-(1-メトキシエチル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノンは

29) 2-(2-ヒドロキシエチル)-3,5,6-トリメチル-1,4-ベンゾキノンは

30) 2-エトキシ-5-フェニル-1,4-ベンゾキノンは

31) 2-イソプロポキシ-5-フェニル-1,4-ベンゾキノンは

32) 1,4-ジヒドロ-1,4-ジメチル-9,10-アントラキノンは

33) 2-ジメチルアミノ-1,4-ナフトキノンは

34) 2-メトキシ-1,4-ナフトキノンは

- 35) 2-ベンジルオキシ-1,4-ナフトキノ
36) 2-メトキシ-3-クロロ-1,4-ナフトキノ
37) 2,3-ジメトキシ-1,4-ナフトキノ
38) 2,3-ジエトキシ-1,4-ナフトキノ
39) 2-エトキシ-1,4-ナフトキノ
40) 2-フエノキシ-1,4-ナフトキノ
41) 2-(2-メトキシエトキシ)-1,4-ナフトキノ
42) 2-(2-エトキシエトキシ)-1,4-ナフトキノ
43) 2-(2-フエノキシ)エトキシ-1,4-ナフトキノ
44) 2-エトキシ-5-メトキシ-1,4-ナフトキノ
45) 2-エトキシ-6-メトキシ-1,4-ナフトキノ
46) 2-エトキシ-7-メトキシ-1,4-ナフトキノ
47) 2-n-プロボキシ-1,4-ナフトキノ
48) 2-(3-ヒドロキシプロボキシ)-1,4-ナフトキノ
49) 2-イソプロボキシ-1,4-ナフトキノ
50) 7-メトキシ-2-イソプロボキシ-1,4-ナフトキノ
51) 2-n-ブトキシ-1,4-ナフトキノ
52) 2-sec-ブトキシ-1,4-ナフトキノ
53) 2-n-ペントキシ-1,4-ナフトキノ
54) 2-n-ヘキソキシ-1,4-ナフトキノ
55) 2-n-ヘプトキシ-1,4-ナフトキノ
56) 2-アセトキシメチル-3-メチル-1,4-ナフトキノ
57) 2-メトキシメチル-3-メチル-1,4-ナフトキノ
58) 2-(β -アセトキシエチル)-1,4-ナフトキノ
59) 2-N,N-ビス(シアノメチル)アミノメチル-3-メチル-1,4-ナフトキノ
60) 2-メチル-3-モリホルノメチル-1,4-ナフトキノ
61) 2-ヒドロキシメチル-1,4-ナフトキノ
62) 2-ヒドロキシメチル-3-メチル-1,4-ナフトキノ
63) 2-(1-ヒドロキシエチル)-1,4-ナフトキノ
64) 2-(2-ヒドロキシエチル)-1,4-ナフトキノ
65) 2-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-1,4-ナフトキノ
66) 2-ブロモ-3-イソプロボキシ-1,4-ナフトキノ
67) 2-エトキシ-3-メチル-1,4-ナフトキノ
68) 2-クロロ-3-ピペリジノ-1,4-ナフトキノ
69) 2-モルホリノ-1,4-ナフトキノ
70) 2,3-ジピリジノ-1,4-ナフトキノ
71) 2-ベンジルアミノ-3-クロロ-1,4-ナフトキノ
72) 2-メチルオキシカルボニルメトキシ-1,4-ナフトキノ
73) 2-(N-エチル-N-ベンジルアミノ)-3-クロロ-1,4-ナフトキノ
74) 2-モルホリノ-3-クロロ-1,4-ナフトキノ
75) 2-ピペリジノ-3-クロロ-1,4-ナフトキノ
76) 2-ジエチルアミノ-3-クロロ-1,4-ナフトキノ
77) 2-ジエチルアミノ-1,4-ナフトキノ
78) 2-ピペリジノ-1,4-ナフトキノ
79) 2-(2-ヘキシルオキシ)-1,4-ナフトキノ
80) 2-ネオオープンチルオキシ-1,4-ナフトキノ

- 81) 2-(2-n-ペンチルオキシ)-1,4-ナフトキノ
82) 2-(3-メチル-n-ブトキシ)-1,4-ナフトキノ
83) 2-(6-ヒドロキシ-n-ヘキソキシ)-1,4-ナフトキノ
84) 2-(6-ヒドロキシ-n-ヘキソキシ)-1,4-ナフトキノ
85) 2-メトキシ-3-クロロ-1,4-ナフトキノ
86) 2-エトキシ-3-クロロ-1,4-ナフトキノ
87) 2-ジ(フェニル)メトキシ-1,4-ナフトキノ
88) 2-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-クロロ-1,4-ナフトキノ
89) 2-メチル-3-(1-ヒドロキシメチル)エチル-1,4-ナフトキノ
90) 2-アゼチジノ-3-クロロ-1,4-ナフトキノ

- 91) 2-(2-ヒドロキシエチル)-3-プロモ-1,4-ナフトキノ
92) 2,3-ジモルホリノ-1,4-ナフトキノ
93) 2-エチルアミノ-3-ビペリジノ-1,4-ナフトキノ
94) 2-エトキシメチル-1,4-ナフトキノ
95) 2-フェノキシメチル-1,4-ナフトキノ

本発明に用いられる光還元剤は対応する還元剤に変化する過程で分子中の原子の位置が移動したり、あるいは原子数に変化する。内部水素源キノン及びアジリデンは対応する還元剤への変換をこれらキノンおよびアジリデン分子中に始めから存在する原子により完全に行ない得る代表的な光還元剤である。その他の光還元剤では対応する還元剤への変換には還元剤の形成を可能にするのに必要な原子を与える物質を光還元剤と共存させる必要がある。例えば、内部水素源のないキノンにおいては、水素原子の外部供給源として働き得る水素供与体を併用する必

要がある。しかし、光還元剤の還元剤への変換を促進するには、還元剤への変換に不可欠な原子が共存する場合でも共存しない場合でも光還元剤に水素供与体を添加するとよいことが判つた。

水素供与体としては他の成分又はこれら成分の反応生成物と反応しない、活性水素原子を与える公知の任意の化合物が使用できる。このような水素供与体としては、水素原子が炭素原子に結合しているが、炭素と水素との結合が非常に弱く、そのために水素原子が活性化しやすい有機化合物が適当である。好ましい水素供与体は水素原子が炭素原子に結合しており、この炭素原子がまたオキシ置換基の炭素原子及び/又はアミン置換基の3価の炭素原子に結合している化合物である。ここで、アミン置換基にはアミドとイミンの各置換基が包含される。通常の炭素原子に結合した水素原子で著しい活性を与える代表的で好ましい置換基はオキシ置換基、例えばヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキ

シ、アルキルアリールオキシ及びアルアルコキシの各置換およびアミノ置換基、例えばアルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、アミド、N,N-ビス(1-シアノアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-シアノアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-シアノアルキル)アミノ、N,N-ビス(1-カルボアルコキシアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-カルボアルコキシアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-カルボアルコキシアルキル)アミノ、N,N-ビス(1-ニトロアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-ニトロアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-ニトロアルキル)アミノ、N,N-ビス(1-アシルアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-アシルアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-アシルアルキル)アミノ等である。

アリール置換基及びこの置換基部分は好ましくはフェニル又はフェニレンであり、一方、脂肪族炭化水素置換基及びこの置換基部分は好ま

しくは20個又はそれ以下の炭素原子、最も好ましくは6個又はそれ以下の炭素原子を有している。活性水素原子を与える有用な公知の水素供与体は米国特許第3383212号明細書に記載されている。本発明で用いられる好ましい水素係与体の代表例は下記のとおりである。

- 1) ポリエチレングリコール
- 2) フェニル-1,2-エタンジオール
- 3) ニトロトリアセトニトリル
- 4) トリエチルニトリロトリアセテート
- 5) ポリビニルアセラル
- 6) ポリビニルアセタール
- 7) 1,4-ベンゼンジメタノール
- 8) メチルセルロース
- 9) セルロースアセテートブチレート
- 10) 2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン

- 25) カルボキシメチルセルロース
- 26) ポリビニルホルマール
- 27) トリエタノールアミントリアセテート
- 28) トリエタノールアミントリプロピオネート
- 29) トリエタノールアミントリブチレート
- 30) トリエタノールアミントリバレレート

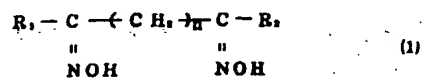
ここでの水素供与体は実際には複数の作用を行なう。例えば上記の例示した水素供与体のうち、ポリマーはバインダー(結着剤)としても作用する。また、ポリエチレングリコール及びアルコールのごとき物質は混合物中の各素材の流動性を高めることにより、発色助剤としても作用する。

キレート剤は、コバルト(Ⅱ)と共に2座のキレートを形成しうる共役π結合系を含み、コバルト(Ⅱ)錯体の還元を促進する物質であり、足着系の増幅機構の中に組み込まれて足着感度を増大させる作用を有する。したがって、従来の

- 11) 1,3-ビス(ヒドロキシメチル)尿素
- 12) 4-ニトロベンジルアルコール
- 13) 4-メトキシベンジルアルコール
- 14) 2,4-ジメトキシベンジルアルコール
- 15) 3,4-ジクロロフェニルグリコール
- 16) N-(ヒドロキシメチル)ベンズアミド
- 17) N-(ヒドロキシメチル)フタルイミド
- 18) 5-(ヒドロキシメチル)ウラシルヘミハイドレート
- 19) ニトリロトリ酢酸
- 20) 2,2',2"-トリエチルニトリロプロピオネート
- 21) 2,2',2"-ニトリロトリアセトフェノン
- 22) ポリビニルアセテート
- 23) ポリビニルアルコール
- 24) エチルセルロール

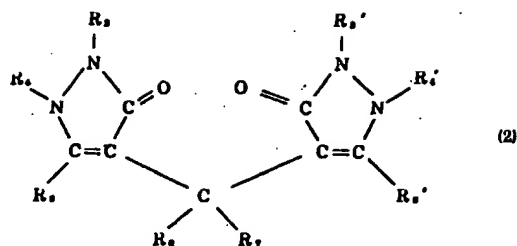
ニトロソアロールやジチオオキシアミドのように発色系の成分として発色機度の高いキレートを形成するものは適当でなく、コバルトに配位したとき可視部吸収の小さいキレートを形成し、地肌部の発色の抑制に寄与するキレート剤が好ましい。

このようなキレート剤の例としては、下記一般式(Ⅰ)で示されるジオキシム系キレート剤



(但し、nは0~3の整数であり、R₁およびR₂はアルキル基、アルキル基又はアリール基を示す。)

下記一般式(Ⅱ)で示されるジアンチピリルメタン系キレート剤がある。



(但し、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ および R_7, R_8 は水素、アルキル基またはアリール基であり、 R_7 および R_8 は水素、アルキル基置換もしくは非置換のアリール基またはアルアルキル基である。)

ジオキシム系キレート化剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

- 1) グリオキシム
- 2) ジメチルグリオキシム
- 3) ベンジルジオキシム
- 4) ジエチルグリオキシム
- 8) α, α -ジアントピリル-3,4-ジメトキシトルエン
- 9) ジアントピリル-o-ヒドロキシフェニルメタン
- 10) 3,3-ジアントピリル-3-フェニルプロパン
- 11) α, α -ジアントピリル-4-ジエチルアミノトルエン
- 12) ジアントピリル-p-ニトロフェニルメタン
- 13) トリアントピリルメタン

本発明で使用する光敏化剤は紫外線照射により酸化性物質を生成し、これにより発色剤を酸化発色せしめる化合物でこれらの代表例は下記(1、2)の通りである。

1) ヘキサアリールビイミダゾール類

- 1) 2,2'-ビス(p-メトキシフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール
- 2) 2,2'-ビス(p-シアノフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(p-メトキシフェニル)ビイミダゾール

- 5) アセチルアセトンジオキシム
- 6) シクロヘキサン-1,2-ジオンジオキシム
- 7) 2-フリルジオキシム
- 8) ヘキサン-2,5-ジオンジオキシム
- 9) シクロペンタン-1,2-ジオンジオキシム
- 10) ヘプタン-2,6-ジオンジオキシム

またジアントピリルメタン系のキレート化剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

- 1) ジアントピリルメタン
- 2) 1,1-ジアントピリルエタン
- 3) 1,1-ジアントピリルブタン
- 4) α, α -ジアントピリルトルエン
- 5) 1,1-ジアントピリル-3-メチルブタン
- 6) 1,1-ジアントピリルヘプタン
- 7) 3,3-ジアントピリル-1-フェニルプロパン

- 3) 2,2'-ビス(p-シアノフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(p-メトキシフェニル)ビイミダゾール
- 4) 2,2'-ビス(3,4,5-トリメチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(p-メチルチオフェニル)ビイミダゾール
- 5) 2,2'-ビス(o-メトキシフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール
- 6) 2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(p-メトキシフェニル)ビイミダゾール
- 7) 2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール
- 8) 2,2'-ビス(2,4-ジメトキシフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール

- 9) 2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール
- 10) 2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール

- 11) 2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4'-
-ビス(p-メトキシフェニル)-5, 5'-ジ
フェニルビイミダゾール
- 12) 2, 2'-ビス(o-クロロ-p-メトキシフェ
ニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイ
ミダゾール

II) ハロゲン化合物

四次化炭素(開始剤型)

ヨードホルム(同上)

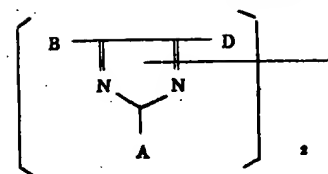
四臭化炭素(アクセプター型)

1, 2, 3, 4-テトラクロロベンゼン(同上)

1, 2, 3, 4-テトラブロモブタン (同上)

ヘキサクロロエタン(同上)

なお以上の光酸化剤中、ヘキサアリアルビイ
ミダゾールは式



(但し A、B、D はアリアル基であつて、

B 及び D 基は通常 0 ~ 3 個の置換基を有
し、A 基は 0 ~ 4 個の置換基を有する。)

で表わすことができる。アリアル基としてはフ
エニル、ビフェニル、ナフチル、ピリジル、フ
リル、チエニルのような 1 個又は 2 個の環状の
ものが挙げられる。置換基としてはハロゲン、
シアノ、低級ヒドロカルビル(アルキル、ハロ
アルキル、シアノアルキル、ヒドロキシアルキ
ル、アリアル等)、低級アルコキシ、アリアル
オキシ、低級アルキルチオ、アリアルチオ、ス
ルホ、アルキルスルホニル、ニトロ、低級アル
キルカルボニル等がある。なおアルキル基の炭
素数は 1 ~ 6、一方アリアル基の炭素数は 6 ~

10 が好ましい。また好ましいヘキサアリアル
ビイミダゾールは 2 - 及び 2'-フェニル環のオ
ルト位に塩素、臭素、弗素、C₁ ~ C₄ アルコキシ、
又は C₁ ~ C₄ のアルキル基を有する 2, 2', 4,
4', 5, 5'-ヘキサフェニルビイミダゾール、
中でも 2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)
-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾ
ールである。

本発明で使用する発色剤は、光酸化剤から
発生した酸化性物質の酸化作用により発色する
実質的に無色の化合物であつて、勿論、感光感
熱組成物中では通常の貯蔵条件下での空気酸化
に対して安定なものである。このような発色剤
の代表例には U S P 3,445,234 に記載のロイ
コ染料が知られているが、本発明には特にロイ
コアミノトリアリアルメタンが好ましい。こう
したロイコアミノトリアリアルメタンとしては
下記のもの为例示できる。

1) ビス(4-アミノ-2-ブチルフェニル)(p
-ジメチルアミノフェニル)メタン

2) ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)(p
-アミノフェニル)メタン

3) ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)(o,
-クロロフェニル)メタン

4) ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)フェ
ニルメタン

5) ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)
(o-クロロフェニル)メタン

6) ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)
(o-エトキシフェニル)メタン

7) ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)
(p-メトキシフェニル)メタン

8) ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)
フェニルメタン

9) ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)(o
-クロロフェニル)メタン

10) ビス(p-アミノフェニル)(4-アミノ-m
-トリル)メタン

11) ビス(p-アミノフェニル)(o-クロロフェ
ニル)メタン

- 12) ビス(p-アミノフェニル)(p-クロロフェニル)メタン
- 13) ビス(p-アミノフェニル)(2,4-ジクロロフェニル)メタン
- 14) ビス(p-アミノフェニル)(2,5-ジクロロフェニル)メタン
- 15) ビス(p-アミノフェニル)(2,6-ジクロロフェニル)メタン
- 16) ビス(4-アミノ-ortho-トリル)(p-クロロフェニル)メタン
- 17) ビス(4-アミノ-ortho-トリル)(2,4-ジクロロフェニル)メタン
- 18) ビス(p-アミノフェニル)(4-アミノ-m-ortho-トリル)メタン
- 19) ビス(4-ベンジルアミノ-2-シアノフェニル)(p-アミノフェニル)メタン
- 20) ビス(p-ベンジルエチルアミノフェニル)(p-クロロフェニル)メタン
- 21) ビス(p-ベンジルエチルアミノフェニル)(p-ジエチルアミノフェニル)メタン
- 22) ビス(p-ベンジルエチルアミノフェニル)(p-ジメチルアミノフェニル)メタン
- 23) ビス(4-ベンジルエチルアミノ-ortho-トリル)(p-メトキシフェニル)メタン
- 24) ビス(p-ベンジルエチルアミノフェニル)フェニルメタン
- 25) ビス(4-ベンジルエチルアミノ-ortho-トリル)(o-クロロフェニル)メタン
- 26) ビス(4-ベンジルエチルアミノ-ortho-トリル)(p-ジエチルアミノフェニル)メタン
- 27) ビス(4-ベンジルエチルアミノ-ortho-トリル)(4-ジエチルアミノ-ortho-トリル)メタン
- 28) ビス(4-ベンジルエチルアミノ-ortho-トリル)(p-ジメチルアミノフェニル)メタン
- 29) ビス[2-クロロ-4-(2-ジエチルアミノエチル)エチルアミノフェニル](o-クロロフェニル)メタン
- 30) ビス[p-ビス(2-シアノエチル)アミノフェニル]フェニルメタン
- 31) ビス[p-(2-シアノエチル)エチルアミノ-ortho-トリル](p-ジメチルアミノフェニル)メタン
- 32) ビス[p-(2-シアノエチル)メチルアミノフェニル](p-ジエチルアミノフェニル)メタン
- 33) ビス(p-ジブチルアミノフェニル)[p-(2-シアノエチル)メチルアミノフェニル]メタン
- 34) ビス(p-ジブチルアミノフェニル)(p-ジエチルアミノフェニル)メタン
- 35) ビス(4-ジブチルアミノ-2-ナフトキシフェニル)(p-ジエチルアミノフェニル)メタン
- 36) ビス(4-ジエチルアミノ-2-フルオロフェニル)-ortho-トリルメタン
- 37) ビス(p-ジエチルアミノ)(p-アミノフェニル)メタン
- 38) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)(4-アミノ-1-ナフトル)メタン
- 39) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)(m-ナフトキシフェニル)メタン
- 40) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)(o-クロロフェニル)メタン
- 41) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)(p-シアノフェニル)メタン
- 42) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)(2,4-ジクロロフェニル)メタン
- 43) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)(4-ジエチルアミノ-1-ナフトル)メタン
- 44) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)(p-ジメチルアミノフェニル)メタン
- 45) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)(4-エチルアミノ-1-ナフトル)メタン
- 46) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ナフトルメタン
- 47) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)(p-ニトロフェニル)メタン
- 48) ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピリジルメタン
- 49) ビス(p-ジエチルアミノ-m-トリル)(p-ジエチルアミノフェニル)メタン

- 50) ビス(4-ジエチルアミノ-*o*-トリル)(*o*-クロロフェニル)メタン
- 51) ビス(4-ジエチルアミノ-*o*-トリル)(*p*-ジエチルアミノフェニル)メタン
- 52) ビス(4-ジエチルアミノ-*o*-トリル)(*p*-ジフェニルアミノフェニル)メタン
- 53) ビス(4-ジエチルアミノ-*o*-トリル)フェニルメタン
- 54) ビス(4-ジメチルアミノ-2-プロモフェニル)フェニルメタン
- 55) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(4-アミノ-1-ナフチル)メタン
- 56) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(*p*-ブチルアミノフェニル)メタン
- 57) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(*p*-sec-ブチルエチルアミノフェニル)メタン
- 58) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(*p*-クロロフェニル)メタン
- 59) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(*p*-ジエチルアミノフェニル)メタン
- 60) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(4-ジメチルアミノ-1-ナフチル)メタン
- 61) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(6-ジメチルアミノ-*m*-トリル)メタン
- 62) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(4-ジメチルアミノ-*o*-トリル)メタン
- 63) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(4-エチルアミノ-1-ナフチル)メタン
- 64) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(*p*-ヘキシルオキシフェニル)メタン
- 65) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(*p*-メトキシフェニル)メタン
- 66) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(5-メチル-2-ピリジル)メタン
- 67) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)-2-キノリルメタン
- 68) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)-*o*-トリルメタン
- 69) ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)(1,3,3-トリメチル-2-インドニリデンメチル)メタン
- 70) ビス(4-ジメチルアミノ-*o*-トリル)(*p*-アミノフェニル)メタン
- 71) ビス(4-ジメチルアミノ-*o*-トリル)(*o*-プロモフェニル)メタン
- 72) ビス(4-ジメチルアミノ-*o*-トリル)(*o*-シアノフェニル)メタン
- 73) ビス(4-ジメチルアミノ-*o*-トリル)(*o*-フルオロフェニル)メタン
- 74) ビス(4-ジメチルアミノ-*o*-トリル)-1-ナフチルメタン
- 75) ビス(4-ジメチルアミノ-*o*-トリル)フェニルメタン
- 76) ビス(*p*-エチルアミノフェニル)(*o*-クロロフェニル)メタン
- 77) ビス(4-エチルアミノ-*m*-トリル)(*o*-メトキシフェニル)メタン
- 78) ビス(4-エチルアミノ-*m*-トリル)(*p*-メトキシフェニル)メタン
- 79) ビス(4-エチルアミノ-*m*-トリル)(*p*-ジメチルアミノフェニル)メタン
- 80) ビス(4-エチルアミノ-*m*-トリル)(*p*-ヒドロキシフェニル)メタン
- 81) ビス[4-エチル(2-ヒドロキシエチル)アミノ-*m*-トリル](*p*-ジエチルアミノフェニル)メタン
- 82) ビス[*p*-(2-ヒドロキシエチル)アミノフェニル](*o*-クロロフェニル)メタン
- 83) ビス[*p*-(ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノフェニル)(4-ジエチルアミノ-*o*-トリル)メタン
- 84) ビス[*p*-(2-メトキシエチル)アミノフェニル]フェニルメタン
- 85) ビス(*p*-メチルアミノフェニル)(*o*-ヒドロキシフェニル)メタン
- 86) ビス(*p*-プロピルアミノフェニル)(*m*-プロモフェニル)メタン
- 87) トリス(4-アミノ-*o*-トリル)メタン
- 88) トリス(4-アニリノ-*o*-トリル)メタン
- 89) トリス(*p*-ベンジルアミノフェニル)メタン

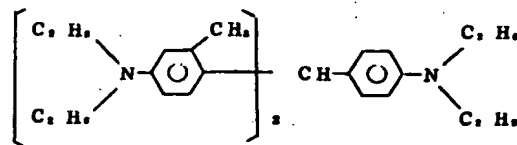
- 90) トリス〔4-ビス(2-シアノエチル)アミノ-オトリル〕メタン
- 91) トリス〔p-(2-シアノエチル)エチルアミノフェニル〕メタン
- 92) トリス(p-ジブチルアミノフェニル)メタン
- 93) トリス(p-ジ-n-ブチルアミノフェニル)メタン
- 94) トリス(4-ジエチルアミノ-2-クロロフェニル)メタン
- 95) トリス(p-ジエチルアミノフェニル)メタン
- 96) トリス(4-ジエチルアミノ-オトリル)メタン
- 97) トリス(p-ジヘキシルアミノ-オトリル)メタン
- 98) トリス(4-ジメチルアミノ-オトリル)メタン
- 99) トリス(p-ヘキシルアミノフェニル)メタン
- 100) トリス〔p-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノフェニル〕メタン
- 101) トリス(p-メチルアミノフェニル)メタン
- 102) トリス(p-ジオクタデシルアミノフェニル)メタン
- 103) トリス(4-ジエチルアミノ-2-フルオロフェニル)メタン
- 104) トリス(4-ジメチルアミノ-2-フルオロフェニル)メタン
- 105) ビス(2-プロモ-4-ジエチルアミノフェニル)フェニルメタン
- 106) ビス(2-ブトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)フェニルメタン
- 107) ビス〔4-ジエチルアミノ-オトリル〕(p-メトキシフェニル)メタン
- 108) ビス(4-ジエチルアミノ-2-メトキシフェニル)(p-ニトロフェニル)メタン
- 109) ビス(4-ジエチルアミノ-1-ナフチル)(4-ジエチルアミノ-オトリル)メタン
- 110) ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)-1-ナフチルメタン
- 111) ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)フェニルメタン
- 112) トリス(4-ジメチルアミノ-2-クロロフェニル)メタン
- 113) ビス(4-ジメチルアミノ-2,5-ジメチルフェニル)フェニルメタン
- 114) ビス(4-ジメチルアミノ-オトリル)(o-プロモフェニル)メタン
- 115) ビス(4-エチルベンジルアミノ-オトリル)(p-メトキシフェニル)メタン
- 116) トリス(p-ジオクチルアミノ-オトリル)メタン
- 117) ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)-4-トキシ-1-ナフチルメタン
- 118) ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)-3,4,5-トリメトキシフェニルメタン
- 119) ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)-p-ヒドロキシフェニルメタン
- 120) 5-[ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)メチル]-2,3-クレソチン酸
- 121) 4-[ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)メチル]フェノール
- 122) 4-[ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)メチル]アセトアニリド
- 123) 4-[ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)メチル]フェニルアセテート
- 124) 4-[ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)メチル]安息香酸
- 125) 4-[ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)メチル]ジフェニルスルホン
- 126) 4-[ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)メチル]フェニルメチルスルホン
- 127) 4-[ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)メチル]メチルスルホンアニリド
- 128) 4-[ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)メチル]-p-トリルスルホンアニリド
- 129) ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)-p-ニトロフェニルメタン

- 130) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(2-ジエチルアミノ-4-メチル-5-
チアゾリル)メタン
- 131) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(2-ジエチルアミノ-5-メチル-6-
ベンゾキサゾリル)メタン
- 132) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(2-ジエチルアミノ-5-メチル-6-
ベンゾチアゾリル)メタン
- 133) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(1-エチル-2-メチル-3-インドリ
ル)メタン
- 134) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(1-ベンジル-2-メチル-3-インド
リル)メタン
- 135) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(1-エチル-2-メチル-5-メトキシ
-3-インドリル)メタン
- 136) ビス(1-0-キシリル-2-メチル-3-
インドリル)(4-ジエチルアミノ-0-
トリル)メタン
- 137) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(1-エチル-5-インドリル)メタン
- 138) ビス(1-イソブチル-6-メチル-5-イ
ンドリル)(4-ジエチルアミノ-0-ト
リル)メタン
- 139) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(8-メチル-9-ユロリジニル)メタン
- 140) ビス(4-ジエチルアミノ-2-アセトアミ
ドフェニル)(4-ジエチルアミノ-0-ト
リル)メタン
- 141) 4-[ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリ
ル)メチル]-N-エチルアセトアニリド
- 142) ビス[4-(1-フェニル-2,3-ジメチ
ル-5-ピラゾリル)](4-ジエチルア
ミノ-0-トリル)メタン
- 143) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(7-ジエチルアミノ-4-メチル-3-
クマリニル)メタン
- 144) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(4-アクリルアミドフェニル)メタン
- 145) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(p-ベンジルチオフエニル)メタン
- 146) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(4-イソプロピルチオ-3-メチルフェ
ニル)メタン
- 147) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(4-クロロベンジルチオフエニル)メタン
- 148) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(2-フリル)メタン
- 149) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(3,4-メチレンジオキシフェニル)メタン
- 150) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(3,4-ジメトキシフェニル)メタン
- 151) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(3-メチル-2-チエニル)メタン
- 152) ビス(4-ジエチルアミノ-0-トリル)
(2,4-ジメトキシフェニル)メタン

発色促進のためには酸が必要である。すなわ
ち、発色剤の多くは酸が存在するとき最良の
結果が得られる。アミノ基を含む発色剤は、酸
と結合して塩を形成する。この発色を助長する
酸としては、ルイス酸もまた用いることができ

る。酸の具体例としてはマレイン酸、p-トル
エンスルホン酸、塩酸、臭化水素酸、硝酸、病
酸、酢酸、砒酸などの酸類や塩化亜鉛、臭化亜
鉛、塩化第二鉄などのルイス酸があげられる。

当然のことながら、酸には最適濃度があり多過
ぎてもまた発色が乏しかつたりなかつたりする。
これは、そこに用いられる組成物の種類と組成
量によつて異なってくる。たとえば下記発色剤



に対してはパラトルエンスルホン酸2モルが最適
で、0モル又は6モル以上の配合量では発色は
低い。

分解促進剤は光還元剤が光吸収することによ
り生じた還元剤と共存することにより、Co(II)
錯体の分解を促進する物質である。すなわち、
光還元剤とCo(II)錯体との反応により生じる

NH₃等の塩基性物質の存在下においてCo(II)錯体の分解反応を有効かつ増進的に起させるような物質である。従つて、分解促進剤の添加量は光吸収に直接関与しない程度の量でなければならぬ。このような分解促進剤の具体例としては、p-ベンゾキノン及びその各種誘導体、1,4-ナフトキノン及びその各種誘導体、o-ベンゾキノン及びその各種誘導体、1,2-ナフトキノン及びその各種誘導体、ピリジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナジン等のモノー又はジ-アザ芳香類があるが、その他、フェノチアジン、フェノキサジン等も有効である。さらに、2H-ベンズイミダゾール等、1,3-ジアザシクロ〔3,1,0〕-ヘキシ-3-エン類も前述のようにその添加量が適当であれば分解促進剤となり得る。

また、発色剤の発色を高めるために、ポリエチレングリコールのような多価アルコールが水素供与体として使用されていない場合には、それらを発色促進剤として添加されてもよい。

ロルヒドリンとビスフェノールとの縮合生成物もまた有用なバインダーである。

本発明で使用される感光感熱記録材料は、種種の態様をとることができ、それらを示したのが第1図～第3図である。第1図では、支持体1の上に単層の感光感熱層を設けたものであり、感光感熱層2の中に定着系成分、発色系成分が含有される。感光感熱層2の厚さは1～20μmが適当である。感光感熱層2を定着系成分を含む定着層21と発色系成分を含む発色層22に分離して構成し、積層タイプとした場合について示すのが第2図である。定着層21の厚さは1～20μm程度であり、発色層22の厚さは1～20μm、好ましくは5～15μm程度である。また、第3図に示すように、定着層21と発色層22の間に中間層23を設けることができる。中間層23は、層形成時に定着層成分と発色層成分が相互拡散するのを防止するためのものであり、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸アミドなど

バインダーとしては、広範な各種の天然又は合成ポリマーが用いられる。中でも線状フィルム形成性ポリマー、例えば、セルロース類、例えばエチルセルロース、ブチルセルロース、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート等；ビニルポリマー、例えばポリビニルアセテート、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルアセタール、例えばポリビニルブチラール、ポリ(ビニルクロライド～ビニルアセテート)、ポリステレン、ポリブタジエン、ポリビニルピロリドン、アクリル酸又はメタクリル酸もしくはそれらのエステル重合体又は共重合体；ポリエステル、例えばポリ(エチレングリコール～イソフタル酸～テレフタル酸)、ポリ(p-シクロヘキササンジカルボン酸～イソフタル酸～シクロヘキシルシレンビスメタノール)、ポリ(p-シクロヘキササンジカルボン酸～2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオール)を用いるのが好ましい。エポク

の樹脂により形成される。中間層の厚さは、1～10μm、好ましくは3～5μm程度である。

本発明で使用される感光感熱性組成物を実際に作るには、各層成分を溶解あるいは分散させた液を、紙、プラスチックフィルムなどの支持体上に塗布、乾燥すればよい。塗布は通常の手段、たとえばドクターブレード、ワイヤーバーなどにより行なうことができる。

このとき用いられる溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン、水、液状炭化水素、あるいはクロロホルム、エチレングロライド、四塩化炭化水素などの塩素化炭化水素、アセトリトニル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどがある。

本発明の画像形成方法は、以上説明した感光感熱型記録材料に、可視光を画像露光し、ついで加熱をした後に紫外光を全面照射することにより、あるいは加熱をしながら紫外光を全面照

射することにより、ポジ像あるいはネガ像を選択的に形成することを特徴とする。

これらの処理は、たとえば第4図に示したような装置によつて行なうことができる。ポジ画像を得る場合は、光学系3により可視光を画像露光し、搬送用ローラ1bにより移送し、ヒーター4により加熱し、搬送用ローラ1cにより移送し、ついで紫外光源5により紫外光を全面照射する。このとき、ヒーター4は使用しない。一方、ネガ画像を得る場合は、光学系3により可視光を画像露光し、ついでヒーター4により加熱しながら紫外光源5により紫外光を全面照射する。このとき、ヒーター4は使用しない。このように、ヒーター4、4'を適宜使用することにより、ポジ画像またはネガ画像を得ることができる。また、ネガ画像を得る場合は、紫外光照射と加熱が同時に行なわれるため、1枚のコピーを得るのに必要な時間を短縮することができる。第4図中、矢印は配録部材の移動方向を示し、1a、1dは搬送用ローラを示

し、2a、2b、2cは搬送用ベルトを示し、6は反射板を示す。

本発明の画像形成方法における画像形成の機構は次のように考えられている。ポジ画像を形成する場合にあつては、先ず可視光を画像露光することにより露光部の光還元剤が可視光を吸収し、水素供与体から水素を引き抜いて還元性物質となる。ついで80~150℃に加熱することにより、この還元性物質がコバルト(Ⅱ)アンミン錯体を分解し、アンモニアを発生せしめ、このアンモニアが、発色系成分を不可逆的に失活せしめる、すなわち定着する。ついで紫外光を全面照射することにより、可視光非露光部の光酸化剤は酸化性物質となる。酸化による発色する発色剤は、この酸化性物質により酸化され、発色を助長する酸と塩を作つて色素を形成し、原稿画像部に対応してポジ画像を形成する。一方、可視光露光部は、すでに定着されているので発色することはない。キレート剤は、コバルト原子とキレートを作ることににより、前記のコ

バルト(Ⅱ)アンミン錯体の分解を連鎖反発的にすみやかに行なわしめ、定着感度を大幅に上昇させる。また、すでに配載したようなコバルトに配位したとき可視部吸収の小さいキレートを作るキレート剤を用いれば、露光部が着色することはない。この部分は、配録物の地肌部となる部分なので、地肌部硬度の低い、高コントラストの画像が得られる。

ネガ画像を得る場合も、その機構は、本質的には同じであるが、この場合は可視光非露光部がコバルト(Ⅱ)アンミン錯体の分解によつて生じるアンモニアによつて定着される。この現象は、次のように考えられている。可視光非露光部のコバルト(Ⅱ)アンミン錯体は、紫外光照射下に加熱されることにより、分解に要するエネルギーを得、分解し、発生するアンモニアによつて可視光非露光部が定着される。一方、可視光露光部には還元性物質が存在するため、コバルト(Ⅱ)アンミン錯体は紫外光照射下に加熱されることにより急速に分解し、アンモニアは系

外に逃げてしまい定着には関与できない。したがつて紫外光の照射により可視光露光部が発色し、ネガ像を形成する。

以下、本発明の実施例を示す。

以下の処方で調整した液を、厚さ100μのポリエステルフィルム上に4ミルのプレードにより塗布し、自然乾燥して膜厚12μの定着層を形成した。

アセトン	10mg
セルロースアセテートブチレート	1g
ポリエチレングリコール	400mg
ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)トリフルオロアセテート	500mg
9,10-フェナントレンキノン	60mg
ジメチルグリオキシム	120mg

この上に、8wt%のポリビニルアルコールの水溶液を100μのスプレーを介して2ミルのプレードで塗布し、50℃で30分乾燥して厚さ5μの中間層を形成した。

さらにこの上に、以下の組成から成る液を4

ミルのグレードにより造布し、自然乾燥して厚さ 8μ の発色層を形成し、本発明において使用される感光感熱型記録材料を得た。

アセトン+イソプロパノール 10ml

ビス(4-ジエチルアミノ-オトリル)

-4-ジエチルアミノフェニルメタン 50mg

2,2'-ビス(4-クロルフェニル)

-4,4',5,5'-テトラフェニルビミ
ダゾール 130mg

セルロースアセテートブチレート 1g

ポリエチレングリコール 0.4g

p-トルエンスルホン酸 40mg

この記録材料を、発色層側から $400\mu W/cm^2$ の条件で20秒間可視光を画像露光し、ついで加熱板上で $83^\circ C$ で30分間処理した後 $150\mu W/cm^2$ の条件で1分間紫外光を全面露光した。画像部濃度1.8、地肌部濃度0.3のポジ-ポジアン画像が得られた。

上と同様の記録材料を用い、発色層側から $400\mu W/cm^2$ の条件で20秒間画像露光し、ついで

で加熱板上で $83^\circ C$ に加熱しながら $150\mu W/cm^2$ の条件で1分間紫外光を全面露光したところ、画像部濃度0.3、地肌部濃度0.9のネガ-ポジアン画像が得られた。

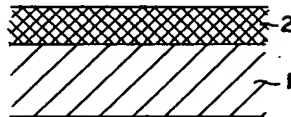
4. 図面の簡単な説明

第1図～第3図は、本発明において用いる感光感熱型記録材料の構成例を示す断面図である。第4図は、本発明を実施するために使用できる装置の概略図である。

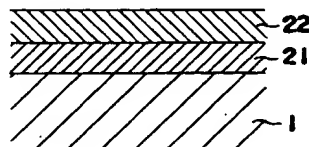
特許出願人 株式会社 リコ
代理人 弁理士 月 村



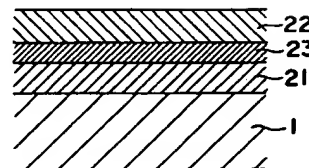
第1図



第2図



第3図



第4図

